

氏 名	西 岡 圭 太
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 4628 号
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学 位 論 文 名	樹木状高分子デンドリマーにおける振動エネルギー及び励起子の分子内移動ダイナミクス (Dynamics of intermolecular migrations of vibrational energy and exciton in dendrimer systems)
論文審査委員	主 査 教 授 坪 田 誠 副主査 教 授 唐 沢 力 副主査 助教授 橋 本 秀 樹 副主査 助教授 赤 井 一 郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

デンドリマーとは分子中央のコアから外側に向かって規則正しく枝分かれした高分子であり、通常枝分かれ階層が増すにつれ外側の密集度が高くなり球状構造をとる。そのようなデンドリマー上に励起されたフォノン は効率よく中央へ集まる一方、励起子は中央に移動し難く外側を遍歴するという実験報告がある。また構造の異なるデンドリマーにおいて分子外側で生成された励起子が中央へ効率よく移動する実験報告もある。我々はデンドリマーにおけるフォノン及び励起子移動のメカニズムを明らかにするために、その移動ダイナミクスを理論的に調べた。

球状デンドリマーにおけるフォノン移動について、樹木状に結合した古典的振動子モデルを用いて振動エネルギーの時間発展を計算した。その結果、高い非調和結合により振動エネルギーが塊として伝播し、結合係数の勾配により効率的に中央へ到達する。さらに非調和性が高い場合、振動エネルギーが分子全体に広がらないため外表面からの散逸を免れ長い間エネルギーを内部に維持できる。この結果は観測された中央へのフォノン移動に必要な条件を示した。

デンドリマーにおける励起子移動について、芳香環の電子準位のHOMOとLUMOの2準位のみ考慮したモデルを用いてデンドリマー上に局所的に生成された励起子の時間発展を調べた。デンドリマーの立体構造は量子分子動力学法により求めた。その結果、デンドリマー上に生成された励起子は外側の込み合ったユニット間の相互作用によりバンドが形成され中央部よりも外側へ移動し遍歴する。この傾向は大きなデンドリマーほど顕著になり実験結果と定性的に一致する。

外側から中央に向かって分枝ノード間の枝が長くなるデンドリマーには外側から中央にかけて励起子エネルギーが低くなる勾配が存在する。このエネルギー勾配により外側から中央への高効率励起子移動を引起す。我々はこのデンドリマーの外側から中央への一本のパスについて電子近似し、マルコフ近似によりエネルギー散逸の効果を取入れたモデルを用いて励起子の時間発展を調べた。その結果、熱浴へのエネルギー散逸により外側から中央へ励起子がスムーズに移動する事を示した。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

デンドリマーとは分子中央のコアから外側に向かって規則正しく枝分かれした巨大分子である。近年、デンドリマー中に励起されたフォノンおよび励起子の特異な輸送現象が観測された。本論文は、この現象に関する理論的および数値解析的研究を行い、独創的な成果を得ている。得られた主な結果は以下のとおりである。

(1) デンドリマー中のフォノン移動について、樹木状に結合した古典的振動子モデルを用いて振動エネルギーの時間発展を計算している。振動エネルギーは、高次の非調和結合により塊として伝播し、結合係数の勾配により効率的に中央へ到達する。また、外表面でエネルギー散逸があっても、非調和性により振動エネルギーが中央部に遍在するため、散逸を免れ長くエネルギーを内部に保持できる。

(2) デンドリマー中の励起子移動について、芳香環の電子準位のHOMO(最高占有分子軌道)とLUMO(最低非占有分子軌道)の2準位のみを考慮したモデルを用いて研究している。デンドリマーの立体構造は量子分子動力学法により求めた。デンドリマー中に生成された励起子は、外側のユニット間に形成されるバンドを遍歴する。外側から中央に向かって分枝ノード間の枝が長くなるデンドリマーの場合には、励起子エネルギーの勾配が存在し、中央への励起子移動を促進する事を明らかにしている。

得られた結果はいずれも実験結果を定性的に良く説明し、今後のさらなる実験研究や物質開発の指針を与えるものである。

このように本論文は、デンドリマーの物理に関し独創的な研究を行い、デンドリマー中の輸送現象に関する新たな知見を提供したものであり、博士(理学)の学位を授与するに値するものと認められると審査した。